HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	マンガン汚染膜の薬品洗浄の効率化に関する一考察
Author(s)	貝谷, 吉英; 松本, 直秀
Description	第13回衛生工学シンポジウム（平成17年11月17日（木）-18日（金） 北海道大学クラーク会館） . 一般セッション . 6 水処理 . 6-9
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 13, 215-218
Issue Date	2005-11-16
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/1370
Type	departmental bulletin paper
File Information	6-9_p215-218.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

６－９　マンガン汚染膜の薬品洗浄の効率化に関する一考察

○貝谷　吉英（荏原製作所）　松本　直秀（荏原製作所）

１．はじめに

マンガンは浄水処理における重要な膜汚染物質である。薬品洗浄では酸系の洗浄剤を使用するが、無機系では、汚染の状況によっては期待した洗浄効果が得難いこと、有機系では、洗浄廃液の処理が問題となる場合があり、施設等の条件に応じた適切な洗浄条件を選択する必要がある。

本報では、マンガン汚染膜の洗浄薬品について評価を行うと共に、洗浄薬液量の低減方法に関しても検討を行ったので、その結果を報告する。

２．実験条件および方法

２－１　洗浄薬品の検討

1）マンガン汚染膜

実験には、公称孔径 0.1μmのポリエチレン製の中空糸膜を使用した。この膜で糸長 170mm、膜面積 70cm²のマイクロモジュールを作製し、これを 3%-硫酸マンガン 5 水和物溶液と 1%-次亜塩素酸ナトリウム溶液に交互に 3 回づつ 2 分間浸漬させマンガン汚染膜を作製した。この汚染膜モジュールの清水流量は、新品のそれの 40%程度であった。

2）洗浄条件

洗浄剤としては、0.001～10%の濃度範囲の有機系（クエン酸、シュウ酸及びアスコルビン酸）及び無機系（塩酸、過酸化水素、過炭酸ナトリウム（$Na_2CO_3 \cdot 1.5H_2O_2$）、還元鉄）の計 7 種類の薬品を単独または混合して使用した。洗浄は、洗浄温度 20℃で 2 時間の浸漬洗浄とした。

3）洗浄効果の評価

洗浄効果は、主に、洗浄前後におけるマイクロモジュールの清水流量（超純水使用、at 9.8kPa, 20℃）の変化から評価した。また、膜はマンガン汚染により褐色に着色しているので、一部の膜については洗浄による脱色のようすも合わせて観察した。

２－２　洗浄薬液量の低減方法の検討

1）マンガン汚染膜

実験には、2 種類のポリエチレン製中空糸膜（公称孔径 0.1μm）を使用した。1 つは外径 410μm、内径 270μm であり（以下、EX410T と呼ぶ)、もう 1 つは外径 540μm、内径 360μm（以下、EX540T と呼ぶ）である。これらの膜を 32 本束ねた両端集水構造のマイクロモジュールを作製し、これを 3%-硫酸マンガン 5 水和物溶液と 1%-次亜塩素酸ナトリウム溶液に交互に 3 回づつ 2 分間浸漬させマンガン汚染膜を作製し、実験に供試した。

2）洗浄条件及び洗浄効果の評価

洗浄には、20℃の 1%-クエン酸溶液を使用し、それを膜の内側から外側へ任意の膜透過流束（外側基準）で間欠的に通水した。洗浄効果は、

表 1　有機系洗浄剤による洗浄

洗浄条件		相対透水性能（%）	
薬品	濃度	洗浄前	洗浄後
クエン酸	0.001%	37	40
	0.01%	41	46
	0.1%	41	72
	1%	39	97
シュウ酸	0.001%	38	41
	0.01%	39	48
	0.1%	38	75
	1%	43	94
アスコルビン酸	0.5%	40	95
	1%	38	95
塩酸+クエン酸	0.3%-塩酸+0.001%-クエン酸	43	48
	0.3%-塩酸+0.01%-クエン酸	39	47
	0.3%-塩酸+0.1%-クエン酸	41	88
	0.3%-塩酸+1%-クエン酸	42	91
塩酸+シュウ酸	0.3%-塩酸+0.001%-シュウ酸	39	45
	0.3%-塩酸+0.01%-シュウ酸	43	62
	0.3%-塩酸+0.1%-シュウ酸	39	86
	0.3%-塩酸+1%-シュウ酸	40	92

マンガンの付着により膜が褐色に着色するので､その脱色のようすを観察することにより評価した。なお、洗浄時間は 2 時間程度とした。

３．実験結果及び考察

３－１　洗浄薬品の検討

1）有機系洗浄剤による洗浄

表 1 に有機系洗浄剤を使用した場合の結果を示す。なお、以降、新品膜のマイクロモジュールの清水流量に対するマンガン汚染後及び洗浄後のそれに対する割合を相対透水性能と呼ぶ。

クエン酸及びシュウ酸を単独で用いた場合、洗浄後の相対透水性能が 90%以上となったのは、その濃度が 1%の時のみであり、アスコルビン酸については 0.5%以上の濃度で 90%以上に達した。前者 2 つについては、塩酸と併用した場合についても検討したが、洗浄効果が向上する傾向はあったものの、洗浄時間 2 時間で相対透水性能が 90%以上となったのは単独で使用した場合と同じく 1%の濃度の時のみであった。

表 2 にクエン酸、シュウ酸及びアスコルビン酸が 1%の場合における膜の脱色のようすを示す。クエン酸の場合、膜の色が白色になったことを確認できたのが洗浄開始 60 分以降であったのに対し、シュウ酸及びアスコルビン酸では 5 分程度で白色を呈し、クエン酸に比べ非常に短時間で洗浄できると推察された。

表２　クエン酸、シュウ酸及びアスコルビン酸の洗浄試験における膜の脱色のようす

洗浄剤	洗浄時間（分）							
	1	3	5	10	15	20	30	60
1%-クエン酸	D	D	D	D	D	B2	B2	A
1%-シュウ酸	B2	B2A	A	→	→	→	→	→
1%-アスコルビン酸	B2	B2A	A	→	→	→	→	→

A：白色　B1：まばらに白色と褐色が存在　B2：薄い褐色　C：全体的に褐色だがごく一部白色　D：褐色
記号が2つ記載されている場合はその間の状態(左文字から右文字への移行状態)

2）無機系洗浄剤による洗浄

表 3 に無機系洗浄剤を使用した場合の結果を示す。なお、ここでは、有機系洗浄剤の結果を受けて洗浄剤の還元力に着目して検討を行った。塩酸及び過酸化水素を単独で用いた場合、塩酸ではほとんど洗浄効果は認められず、過酸化水素の場合でも相対透水性能はその濃度が 10%の時で 74%であった。しかし、塩酸と過酸化水素または還元鉄を併用した場合には、いずれの条件においても相対透水性能が 90%以上となった。また、過炭酸ナトリウムを pH1.0 に調整した場合についても塩酸と過酸化水素を併用した場合と同様に良好な洗浄回復性を得ることができた。

表３　無機系洗浄剤による洗浄

洗浄条件		相対透水性能（%）	
薬品	濃度	洗浄前	洗浄後
塩酸	0.3%	42	47
	3%	42	49
過酸化水素	0.1%	43	50
	1%	40	57
	5%	41	73
	10%	40	74
塩酸+過酸化水素	0.3%-塩酸+0.1%-過酸化水素	42	92
塩酸+還元鉄	0.3%-塩酸+0.1%-還元鉄	38	90
	0.3%-塩酸+0.5%-還元鉄	39	92
	0.3%-塩酸+1%-還元鉄	40	93
過炭酸ナトリウム	0.5%（pH1.0に調整）	38	93

過酸化水素は法的に取り扱い難い点もあるので、その代替品として家庭用洗剤にも使用されており、粉末を溶解すれば容易に過酸化水素水を得ることができる過炭酸ナトリウムについて評価を行なったが、原理的には代替使用が可能なことが確認できた。

表 4 に無機系洗浄剤で洗浄回復性が良好であった場合の膜の脱色のようすを示す。0.3%-塩酸+0.1%-過酸化水素と 0.5%-過炭酸ナトリウム（pH1.0）の場合では、1%のシュウ酸及びアスコルビ

ン酸と同様に 5 分程度で白色となり、非常に高速での洗浄が行えると推察された。また、酸性雰囲気で還元鉄を用いた場合には、塩酸と過酸化水素を併用した場合ほど速くはないものの、30～60 分程度で白色になることが観察された。

表４　無機系洗浄剤における膜の脱色のようす

洗浄剤	洗浄時間（分）							
	1	3	5	10	15	20	30	60
0.3%-塩酸+0.1%-過酸化水素	B2A	B2A	A	→	→	→	→	→
0.3%-塩酸+0.1%-還元鉄	D	D	D	D	DB2	B2	B2	A
0.3%-塩酸+0.5%-還元鉄	D	D	DB2	DB2	B2	B2A	A	→
0.3%-塩酸+1%-還元鉄	D	D	DB2	DB2	B2	B2A	A	→
0.5%-過炭酸ナトリウム	B2A	B2A	A	→	→	→	→	→

A：白色　B1：まばらに白色と褐色が存在　B2：薄い褐色　C：全体的に褐色だがごく一部白色　D：褐色
記号が2つ記載されている場合はその間の状態(左文字から右文字への移行状態)

３．１　洗浄薬品量の低減方法の検討

1）EX410T の場合

表 5 に EX410T の検討結果を示す。なお、糸長は市販されている浄水用浸漬型膜モジュールと同じ 70cm とした。

Run1 では、通水時間と膜透過流束をそれぞれ 1 分及び 2.0m/day に固定し、放置時間の影響を検討した。放置時間が 15 及び 30 分では、マンガンの洗浄が良好に行なわれ膜が完全に白色に戻ったが、60 分の場合では集水部より 3~6cm 程度が白色になったのみであり、洗浄不良となった。

Run2 では、Run1 の結果より通水時間及び放置時間をそれぞれ 1 分及び 30 分として、膜透過流束を 0.2、0.5 及び 1.0m/day で洗浄を行ったが、膜に褐色な部分が残り完全なマンガン洗浄は行なえなかった。

Run3 では、放置時間を 30 分、膜透過流束を市販膜モジュールの耐圧性を考慮し標準的な設計膜透過流束と同じ 0.5m/dayとして通水時間の検討を行ったが、良好な洗浄が行なわれたのは、通水時間 4 分の場合のみであった。単純にこの条件で市販膜モジュール（公称膜面積 78m²）の洗浄を考えてみると、使用薬液量は 437Lとなる。現状、実際の洗浄時の膜モジュール 1 台当りの必要浸漬容量は 450L程度であり、本実験で試みた洗浄方法に利点は見出せない。

2）EX540T の場合

表 6 に EX540T の検討結果を示す。Run1 では、糸長を市販膜モジュールに合わせ 70cm として、

表５　EX410T（糸長70cm）の洗浄結果

Run No.	洗浄条件				洗浄結果	
	通水時間（分）	放置時間（分）	通水回数（回）	膜透過流束（m/day）	洗浄効果*	膜のようす
1	1	15	8	2.0	○	
	1	30	4	2.0	○	
	1	60	2	2.0	×	集水端から3～6cmのみ白色、他は褐色。
2	1	30	4	0.2	×	集水端から6cm程度まで白色、他は褐色。
	1	30	4	0.5	×	中央部17cmが褐色。
	1	30	4	1.0	×	中央部5cmが褐色。
3	2	30	4	0.5	×	中央部10cmが褐色。
	3	30	4	0.5	×	中央部3cmが褐色。
	4	30	4	0.5	○	

*○：全体が白色、×：褐色の部分がある

膜透過流束 0.5m/day、放置時間 30 分での通水時間の検討を行ったが、通水時間 2 分以上で良好な洗浄が行なえた。この条件での実際の洗浄を考えてみると使用薬液量は 218L と試算され、現状の浸漬洗浄の半分程度となると予想された。

Run2 及び 3 では、糸長を市販膜モジュールの半分の 35cm での検討を行ったが、糸長を短くすることで、膜透過流束 0.5m/day、放置時間 30 分でも通水時間 1 分で良好な洗浄が行なえた。この条件での実際の洗浄を想定すると使用薬液量は 109L と試算されるが、これは現状使用量の 1/4 程度である。また、膜透過流束を 0.4m/day とした場合については良好な洗浄は行えなかった。

表 6　EX540Tの洗浄結果

Run No.	糸長 (cm)	洗浄条件				洗浄結果	
		通水時間 (分)	放置時間 (分)	通水回数 (回)	膜透過流束 (m/day)	洗浄効果*	膜のようす
1	70	1	30	4	0.5	×	中央部11cmが褐色。
		2				○	
		4				○	
2	35	1				○	
		2				○	
3	35	1			0.4	×	中央部11cmが褐色。

*○：全体が白色、×：褐色の部分がある

3）膜モジュールのディメンジョンの影響に関する予測

表 5 及び 6 に示すように、洗浄不良となる場合、マンガンは膜モジュール中央部の方に残る傾向があった。これは、薬液が主に膜の中空部分を通って供給されるため圧力損失が生じ、実際に膜面への薬液供給に利用される圧力が集水端から離れる程減少する事、また、集水端の方から洗浄が進行するため、膜モジュール中央部の未洗浄部分よりもより集水端に近い洗浄された部分から薬液が流れ、薬液が膜モジュール全体で有効に利用できないことに起因すると推察される。

表 7 に実験に使用した未使用時のマイクロモジュールにおける膜透過流束の分布を示す。本実験で使用薬液量が一番少なくなると予想されたEX540Tで糸長 35cmの場合、集水端部と中央部の膜透過流束の比(f_{max}/f_{min})は 1.41 であるが、使用薬液量の低減が困難と予想されたEX410T(糸長 70cm)の場合のそれは 9.38 と非常に大きく、f_{max}/f_{min}が小さい膜モジュール、すなわち、膜モジュールの膜透過流束の分布幅が小さく、膜モジュール全体で均一なろ過が行うことができるディメンジョンを有する膜モジュールの方が予想される使用薬液量が少なくなる傾向にあった。

表 7　未使用時のマイクロモジュールにおける膜透過流束の分布
(モジュール全体での膜透過流束が0.5m/dayの場合)

膜モジュール仕様		膜透過流束 (m/day)		集水端と中央部の膜透過流束の比 (f_{max}/f_{min})
膜	糸長 (cm)	集水端部 (f_{max})	中央部 (f_{min})	
EX410T	70	1.50	0.16	9.38
EX540T	70	0.91	0.32	2.84
	35	0.62	0.44	1.41

4．まとめ

マンガン汚染膜の薬品洗浄に関する検討を行い、以下のような結果を得た。

1） マンガン汚染膜では比較的短時間での洗浄を行うためには、洗浄剤の還元力が重要な因子となり、シュウ酸、アスコルビン酸、塩酸と過酸化水素の混合液等の洗浄剤が効果的であった。

2）膜モジュール全体で均一なろ過が行うことができるディメンジョンを有する膜モジュールの方が予想される使用薬液量が少なくなる傾向にあった